

⑯日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開

昭52-139523

⑯Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 D 11/16

識別記号

⑯日本分類  
118 B 21

厅内整理番号  
6865-46

⑯公開 昭和52年(1977)11月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯耐水性筆記用インキ

⑯特 願 昭51-56838

⑯出 願 昭51(1976)5月17日

⑯発明者 新庄正義

摂津市一津屋2丁目21-21

同 岩谷昭俊

吹田市千里山松が丘20番6号

⑯発明者 副井種臣

豊中市新千里東町2丁目5番

A3-401号

⑯出願人 ダイキン工業株式会社

大阪市北区梅田8番地新阪急ビル

⑯代理人 弁理士 石間壬生弥

PTO 2002-1071

S.T.I.C. Translations Branch

明細書

1、発明の名称

耐水性筆記用インキ

2、特許請求の範囲

筆記用インキ中に炭素数3～21のバーフルオロアルキル基を有する含フッ素単量体単位10～90重量%と、親水性基を有する単量体単位90～10重量%とよりなる共重合体を0.01～5重量%含有せしめたことを特徴とする耐水性筆記用インキ

3、発明の詳細な説明

本発明は、耐水性筆記用インキに関する。更に詳しくは、筆記したあとで水に濡れても滲んだり、消えたりすることのない耐水性筆記用インキに関する。

筆記用インキのうち、通常の青黒色インキは、没食子酸及びタンニン酸の2価の鉄塩の水溶液で紙に筆記すると、それが空気により酸化されて不溶性の3価の鉄塩となつて耐水性が出る様に工夫

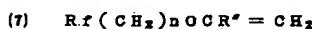
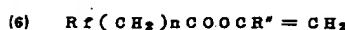
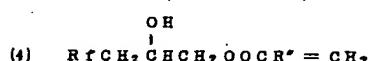
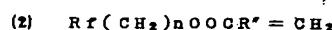
されたものである。しかし、この酸化反応は通常相当の長期間を要し、筆記途中の書類又は筆記してあまり時間がたつてない書類の上に眠まつて水を零したり雨にかかる場合は、インキが滲んで書類が汚損され再び書き直しをする必要のある場合が少くなかつた。なお、この様な化学反応による紙の上での不溶化反応を行なわせないインキ、例えば赤インキ等の着色インキ、サインペン等に入つている各色の水性インキの場合には、この水に溶む欠点の改良は不可能なものと考えられて来た。

本発明は、インキのこの難点を改良すべく為されたものであつて、炭素数3～21のバーフルオロアルキル基を有する含フッ素単量体単位10～90重量%と、親水性基を有する単量体単位90～10重量%とよりなる共重合体を、インキに0.01～5重量%添加したものである。このインキによれば、インキの安定性を阻害する事なく書いた直後から非常に耐水性の良好なインキが得られるのである。

通常、紙又は繊維等に加工して撥水性を付与する紙加工剤として、パラフィン系、シリコン系およびフッ素系の化合物が良く知られており、また紙のサイズ性を向上させる化合物として、デンプン、ニカク、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等種々な化合物が市販されている。しかし、パラフィン系またはシリコン系のものは、水に界面活性剤で乳化させたエマルジョン型のものか、石油系等の溶剤に溶解させたものが主で、水溶型のものではなく、通常の筆記用性インキには混合不可能である。さらにデンプン、ニカク、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等のサイズ剤は、それ自体は水溶性であるが、大量に使用せねば効果はうすく、書き味、インキの安定性等が悪く、実用になり得ない。バーフルオロアクリル酸エステルなどより作られた含フッ素共重合体は、通常水性ディスパージョンや有機溶液などの形で繊維、紙などに対する撥水・撥油剤として広く用いられているが、そのままの形では補助溶剤を用いても水には溶解しない。

するその他の単量体を第3成分として共重合させたものでもよい。

本発明の共重合体の製造に用いられる炭素数3～21のバーフルオロアルキル基を有する単量体としては、具体的には、例えば次のような構造の化合物を挙げることができる。



ただし、式中 Rf は炭素数3～21のバーフルオロアルキル基、R は水素又は炭素数1～10のア

ルキル基、R' は炭素数1～10のアルキレン基、R'' は水素又はメチル基を示し、n は炭素数1～17のアルキル基を示し、またn は1～10の整数を示す。

本発明者らは、優秀な撥水撥油性を有するフッ素系撥水・撥油剤を、その効果を落さずに安定にインキ中に含有させる方法を種々検討した結果、含フッ素単量体と親水性基を有する単量体の共重合体が、インキ中に安定に溶解し、そのインキを用いて筆記した際に優れた耐水性を有し、水に濡れても渾然たり消えたりすることのないのを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明に使用する共重合体は、含フッ素単量体単位を10重量%以上含むことが必須であり、好ましくは20～60重量%含む共重合体であることが望ましい。含フッ素単量体単位が10重量%以下の共重合体では撥水性が得られない。また、本発明に使用する共重合体は、親水性基を有する単量体単位を10重量%以上含むことが必須であり、好ましくは15～50重量%含む重合体であることが望ましい。親水性基を有する単量体単位が、10重量%以下の共重合体では、インキ中に溶解しない。本発明に使用する共重合体は、後述

ルキル基、R' は炭素数1～10のアルキレン基、R'' は水素又はメチル基を示し、R は炭素数1～10のアルキル基を示し、またn は1～10の整数を示す。

本発明に係る共重合体の製造に用いられる親水性基を有する単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸のようなカルボキシル基を有する重合性カルボン酸およびそのアミド、ビニルビロリドン、重合性スルフォン酸およびそのアミド、水酸基を有する重合性化合物、ジアセトンアクリルアミド、重合性のリン酸誘導体および下記構造式で示される重合性カルボン酸のアルキレンオキサイド附加物



ただし、R は水素又は炭素数1～10のアルキル基、R' は水素又はメチル基、n は1～50の整数

を示す。

さらに、上記2種のモノマー（单量体）と共重合させうるモノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸のメチル、エチル、ブチル、イソブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、ヨーヒドロキシエチル、グリシジルエステル類、酢酸、アロビオン酸、カブリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸などの脂肪族のビニルエステル類、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\alpha$ -メチルズテレン等のステレン系化合物、 $\beta$ -ブチルビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、 $\beta$ -ブチルビニリデン、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、 $\beta$ -ブタノ酸アリル、カブリル酸アリル、カブロン酸アリルなどの脂肪族のアリルエステル類、 $\beta$ -ブチルメチルケトン、ビニルエチルケトンなどのビニルアルキルケトン類<sup>1</sup>及び2,3-ジクロロ-1,3ブタジエン、イソブレンなどのジエン類を例示できる。

重合は重合開始剤を含む水性媒体中で行うこと

も有しているので、油や有機溶剤に対する抵抗性も大いに改善される。

以下に実施例を示す。

#### 実施例 1

通常の原稿用紙に、第1表所載の通りの含フッ素共重合体を添加してなる本発明インキを用いて、ペン書きしたのち室内に5日間放置しておいてから、30分間水中に浸漬して引き上げ、滲みの具合を目視により判定した。これを第2表中、○は全く滲じます、○は少し滲む、△は相当うすくなる、×は消失するで表わした。

また、表中、インキ安定性というのは、フッ素化合物を加えた本発明インキを室内に1ヶ月放置しておいて、生ずる変化の程度を目視判定したもので、○は全く変化を示さない、△は少し沈殿あり、を表わす。

#### 実施例 2

式示5の化合物5gと石炭酸1gとを混合したものを、94gの水に溶解し、ベンテル(株)製黒色サインペンのペン先を、上記水溶液中に入れ約10

特開昭52-139523(3)

もできるが、好ましくは溶液重合で行われる。重合後有機溶剤を含んだまゝインキに添加することができるが、必要に応じて加熱して有機溶剤を蒸発させ、共重合体を取り出した後にインキに加えてもよい。

本発明に係る共重合体は、通常そのまゝでは水に溶けないので、グリセリン、石炭酸など通常のインキ中に含まれている有機媒体中にあらかじめ溶解させ、ついでインキ中に添加する。

本発明の上述共重合体を、いわゆる化学反応を行いう青黒色インキ、赤インキまたはサインペンの水性インキなどに、0.01～5重量%添加することにより、耐水性の改良されたインキを製造することができる。添加量が0.01重量%以下では耐水性が発揮されず、5重量%以上添加しても効果は変わらないので、経済的でなく、またインキの安定性を阻害することもある。本発明においては、上述フッ素系共重合体の添加量が少量であるので、インキの書き味は何等変らず、筆記後直ちに効果を発揮する。更にフッ素共重合体は強力な撥油性

秒間しみ込ませたのち、原稿用紙に字を書いて、3日間放置後に紙全体を水につけ10分間放置後引き上げたが、インキの滲みは全く認められなかつた。これに対し、上記溶液をしみ込ませない場合は文字は水にとけ全く判読できなかつた。

第 1 表

添加共 重合体	含フッ素単量体		親水性基含単量体		他の共重合単量体	
	化 学 式	W %	化 学 式	W %	名 称	W %
1	$\text{CF}_3 > \text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ (n; 3:4:5=4:2:1 重量比混合物)	2.0	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	4.0	ステレン	4.0
2	$\text{CF}_3 > \text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ (n; 3:4:5=4:2:1 重量比混合物)	2.0	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	1.5	アクリル 酸エチル	6.5
3	$\text{C}_6\text{F}_11\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	5.0	ビニルビロリドン $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	2.5		
4	$\text{C}_6\text{F}_11\text{SO}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	2.0	アクリル酸	3.0	アクリル 酸エチル	5.0
5	$\text{CF}_3 > \text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	5.0	$\text{CH}_3\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	5.0		
6	$\text{CF}_3 > \text{P}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	4.0	アクリルアミド $\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	2.0		

結果 2 表

実験 番号	添加合フッ素 共重合体 化合物	添加方法		効 果	安 定性
		添加 量 (%)	添加 性		
4 赤インキ	-	-	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
1	1	0.05	微量の石炭酸に溶かし添加	×	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
2	1	1	1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
3	2	2	3	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
4	3	3	5	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
5	4	4	0.5	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
6	5	5	0.1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
7	6	6	0.5	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
8 黒インキ	-	-	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
9	1	3	微量の石炭酸に溶かし添加	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
10	2	1	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
11	5	0.05	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
12	5	1	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
13	5	0.1	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
0 青インキ	-	-	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
11	1	1	1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
12	2	0.1	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○
13	5	3	-	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

赤インキ…ペイロット(株) 製インキピュアレッド  
黒インキ…ペイロット(株) 製インキブラック  
青インキ…ペイロット(株) 製インキインキブルー  
△, B, O …対照区

出願人 ダイキン工業株式会社  
代理人 弁護士 石岡 壬生 弘  
(4)

**Japanese Published Unexamined Patent Application (A) No. 52-139523, published November 21, 1977; Application Filing No. 51-56838, filed May 17, 1976;  
Inventor(s): Masayoshi Shinjoo et al.; Assignee: Daikin Engineering, Inc.;  
Japanese Title: Water-Repellent Writing Ink**

---

### **WATER-REPELLENT WRITING INK**

#### **CLAIM(S)**

**A water-repellent ink manufactured by adding 0.01 - 5 weight % of copolymer to a general writing ink, the copolymer being composed of 10 - 90 weight % of fluorine containing monomer having a perfluoroalkyl group with carbon atoms 3 - 21 and of 90 - 10 weight % of monomer having a hydrophilic group.**

#### **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

**The present invention pertains to a water-repellent writing ink, more specifically, to a water-repellent writing ink that is not smeared even when it is wet after written.**

**Of the writing ink, a generally used bluish black ink is a bivalent iron salt solution composed of gallic acid and of tannic acid. When it is put on paper, the ink is exposed to the air and oxidized, becoming an insoluble trivalent iron salt, which is water-repellent. This oxidation reaction, however, requires a long period of time. So, if water is accidentally dropped on the paper or paper is exposed to rain after writing, the ink is smeared contaminating documents, so the documents often need**

to be rewritten. It has been perceived that a problem of an ink run on contact of water cannot be improved with an ink to which an insolubility reaction does not occur, e.g., a color ink such as a red ink, or water based-ink contained in a marker.

The present invention was produced to improve this problem by adding 0.01 - 5 weight % of copolymer, which is composed of 10 - 90 weight % of fluorine-containing monomer having a perfluoroalkyl group with carbon atoms 3 - 21 and of 90 - 10 weight % of monomer having a hydrophilic group, to an ink. With this ink, the stability is not undercut, and the ink shows excellent water-repellency immediately after put on paper.

As a paper processing agent for providing water-repellency to paper or fiber, a paraffin group, silicon group, and fluorine group is well known. As a compound for improving the sizing of paper, there are starch, carboxymethyl cellulose, and polyvinyl alcohol that are sold on the market. But, the paraffin group compound or silicon group compound is primarily an emulsion type emulsified in water containing a surfactant, or it is dissolved in petroleum group agent. Since they are not water-soluble type, they cannot be mixed with a writing water-based ink. The sizing agents, such as starch, carboxymethyl cellulose and polyvinyl alcohol, are water-soluble but are ineffective unless a large amount is used, and its stability is too poor to be practically used. The fluorine-containing copolymer made of perfluoroacrylate ester is widely used in form of a water dispersion or organic

**solution as a water-repellent and oil-repellent agent for paper but is not soluble in water even if an auxiliary solvent is used.**

**The inventors of the present invention, after having studied a method to add a fluorine-containing water-repellent and oil-repellent agent having excellent water and oil-repellency to an ink with stability, without undercutting its effect, found that a copolymer of fluorine-containing monomer and of hydrophilic group-containing monomer is dissolved in an ink with stability, and that the ink demonstrated excellent water-repellency when used for writing on paper without being smeared or erased when wet with water.**

**The copolymer used for the present invention needs to contain a fluorine-containing monomer by 10 wt. % or more, more preferably, 20 - 60 wt. %. With the copolymer containing the fluorine-containing monomer by 10 wt. % or less, the water-repellency cannot be produced. The copolymer used for the present invention needs to contain 10 wt. % or more of monomer having a hydrophilic group, more preferably, 15 - 50 wt. %. With the copolymer containing hydrophilic group-containing monomer 10 wt. % or less, the copolymer will not be dissolved in an ink. The copolymer used for the present invention may be copolymerized with another monomer as the third constituent element, which is to be mentioned later.**

**As for the monomer containing perfluoroalkyl group with carbon atoms 3- 21 that is used for manufacturing the copolymer of the present invention , the**

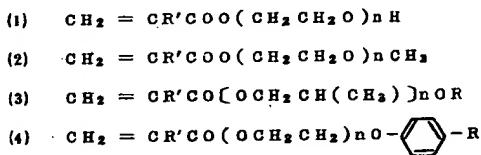
compound with the following structures can be cited.

(1)  $\text{RfSO}_2\text{NR}'\text{OOCRR''} = \text{CH}_2$   
(2)  $\text{Rf}(\text{CH}_2)_n\text{OOCRR''} = \text{CH}_2$   
(3)  $\text{RfCONR}'\text{OOCRR''} = \text{CH}_2$   
(4)  $\text{RfCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OOCRR''} = \text{CH}_2$   
(5)  $\text{RfCH}_2\text{CHOOCRR''} = \text{CH}_2$   
(6)  $\text{Rf}(\text{CH}_2)_n\text{COOCRR''} = \text{CH}_2$   
(7)  $\text{Rf}(\text{CH}_2)_n\text{OCRR''} = \text{CH}_2$

In the structures, Rf indicates the perfluoroalkyl group with carbon atoms 3 - 21; R indicates an alkyl group with hydrogen or carbon number 1 - 10; R' indicates an alkylene group with carbon atoms 1 - 10; R'' indicates a n hydrogen or methyl group; R'' indicates an alkyl group with carbon atoms 1 - 17; n indicates integers 1 - 10.

As for the monomers having a hydrophilic group used for manufacturing the copolymer of the present invention, the following can be cited: polymerizable

carboxylic acid having a carboxylic group, such as acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, and its amide; vinyl pyrrolidone; polymerizable sulfonic acid and its amide; polymerizable compound having a hydroxyl group; diacetonacryl amide; polymerizable phosphoric acid derivative, and alkylene oxide adduct of polymerizable carboxylic acid. The structure of all of the above are shown below.



In the above structures, R indicates an alkyl group with hydrogen or carbon atoms 1 - 10; R' indicates a hydrogen or methyl group; n indicates integers 1 - 50.

As for the monomer copolymerizable with above two types of monomers, the following can be cited: aliphatic vinyl esters, such as acrylic acid, methyl of methacrylic acid, ethyl, butyl, isobutyl, propyl, 2-ethylhexyl, hexyl, decyl, lauryl, stearyl,  $\beta$ -hydroxyethyl, glycidol esters, acetic acid, propionic acid, caprylic acid, lauric acid, and stearic acid; styrene compounds, styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, p-methyl styrene; vinyl halides or vinylidene compounds, such as vinyl fluoride, vinyl chloride, vinyl bromide, vinylidene fluoride, and vinylidene chloride; aliphatic aryl

**esters, aryl heptanoate, aryl caproate, and aryl caprylate; vinyl alkyl ketones, such as vinyl methyl ketone, and vinyl ethyl ketone; dienes such as 2, 3 - dichlor-1, 3 butadiene and isoprene.**

**The polymerization can be conducted in an aqueous medium containing a polymerization initiating agent, more preferably, by solution polymerization. The copolymer can be added to an ink while it contains an organic solvent after the polymerization, but if necessary, the copolymer is extracted by evaporating the organic solvent before being added to the ink.**

**The copolymer of the present invention is not dissolved in water, so it is first dissolved in an organic medium contained in an ink, such as glycerine and lime acid, before it is added to an ink.**

**By adding 0.01 - 5 weight % of this copolymer to a water-based ink such as a red ink or that for a marker, an ink improved in water-repellency can be manufactured. With the adding amount 0.01 wt % or less, the water-repellency is not effective, but with 5 wt % or higher, it is not any better. Therefore, adding more amount is not economical and may even prevent the ink's stability. In the present invention, adding amount of said fluorine group copolymer is so low that writing with the ink come out well and the ink is immediately effective in water-repellency. Furthermore, the fluorine copolymer is extremely oil-repellent, therefore, is resistant for oil and organic solvent.**

**The embodiment example of the present invention is explained below.**

**(Embodiment Example 1)**

**The ink of the present invention wherein the fluorine-containing copolymer of Table 1 is added was used for writing, set aside for 5 days in a room, immersed in water for 30 minutes, and its smear level was examined by naked eye. The result is shown in Table 2. @ indicates there was no smear at all; 0 indicates that there was a little smear; Δ indicates that the ink is slightly faded; x indicates that the ink is erased.**

**(Embodiment Example 2)**

**The admixture of compound 5 g and lime acid 1g shown by 5 in the table is dissolved in water 94 g, and after a tip end of a black marker tip made by Penteru Corporation was immersed in said solution for 10 seconds, the ink was used for writing. After 3 days, water was dripped on the paper and set aside for 10 minutes. The ink smear was not found at all. On the other hand, when the pen was not soaked with said solution, the characters were smeared and were not legible at all.**

**Table 1**

**Key to the table**

- 1. Added copolymer**
- 2. Fluorine-containing monomer**
- 3. Chemical bond structures**

**4. Hydrophilic group-containing monomer**

**5. Chemical bond structures**

**6. Other copolymerized monomers**

**7. Names**

**8. Mixture weight ratio**

**9. Styrene**

**10. Mixture weight ratio**

**11. Ethyl acrylate**

**12. Vinyl pyrrolidone**

**13. Acrylic acid**

**14. Ethyl acrylate**

**15. Acryl amide**

第 1 表

添加共 重合体	2 含フッ素单量体		4 銀水性基含单量体		他の共重合单量体	
	3 化 学 式	W %	5 化 学 式	W %	7 名 称	W %
1	$\text{CF}_3 > \text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$ $\text{CF}_3$ $(n:3:4:5=4:2:1 \text{ 質量比混合物})$	2.0	$\text{CH}_3$ $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOCC}=\text{CH}_2$	4.0	ステレン 9	4.0
2	$\text{OOCCH}_3$ $\text{CH}_3$ $\text{CF}_3 > \text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$ $\text{CF}_3$ $(n:3:4:5=4:2:1 \text{ 質量比混合物})$	2.0 10	$\text{CH}_3$ $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$	1.5	アクリル 酸エチル 11	6.5
3	$\text{CH}_3$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$	5.0	$\text{ビニルビロリドン}$ $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$	2.5 2.5		
4	$\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3$ $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$	2.0	アクリル酸	1.3	アクリル 酸エチル 14	5.0
5	$\text{OH}$ $\text{CF}_3 > \text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$ $\text{CF}_3$	5.0	$\text{OH}_3$ $\text{CH}_3\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$	5.0		
6	$\text{CF}_3$ $\text{CF}_3 > \text{P}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$	4.0	$\text{アクリルアミド}$ $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OOOCCH}=\text{CH}_2$	2.0 4.0		

Table 2

## Key to the table

1. Experiment number

2. Ink

3. Added fluorine-containing copolymer

4. Compound

5. Adding amount (%)

6. Method of adding

7. Effects

8. Smear

**9. Stability**

**10. Added after dissolving in a minute amount of lime acid**

**11. Added after dissolving in lime acid**

**12. Black ink**

**13. Added after dissolving in a minute amount of lime acid**

**14. Blue ink**

**15. Added after dissolving in a minute amount of lime acid**

**16. Red ink**

**17. Added to a red ink without dissolving in lime acid**

**Red ink... a pure ink made by Pilot Co.**

**Black ink... balck ink made by Pilot Co.**

**Blue ink... Ink blue made by Pilot Co.**

**A, B, Q... Reference groups**

## 第 2 表

実験 番号	Z 被添加 インキ	3 加合フッ素 共重合体		6 添加方法	7 効果	
		化合物 4	添加量 5(g)		8	9 △ 〇 ○ 〇 ◎ 〇 ◎ 〇 ○ 〇 △ 〇 △ 〇
▲ 16	赤インキ	—	—	10 後量の石炭酸に溶かし添加	×	〇
1	—	1	0.05		△	〇
2	—	1	1		○	〇
3	—	2	3		◎	〇
4	—	3	5		◎	〇
5	—	4	0.5	11 石炭酸に溶かしてから添加	○	〇
6	—	5	0.1	12 赤インキにそのまま添加	△	〇
7	—	6	0.5		△	〇
B 12	黒インキ	—	—	13 後量の石炭酸に溶かし添加	△	〇
8	—	1	3		◎	〇
9	—	2	1		◎	〇
10	—	5	0.05		○	〇
0 14	青インキ	—	—	15 後量の石炭酸に溶かし添加	△	〇
11	—	1	1		◎	△
12	—	2	0.1		○	〇
13	—	5	3		◎	△

## Translations

U.S. Patent and Trademark Office

1/16/02

Akiko Smith